

Fiche 1

Interactions de VAN DER WAALS

Ressources utilisées

- ATKINS, chimie physique, *Largement utilisé*
- Les cours de P. ARNAUD, Chimie générale (autrice ROUCQUÉROL)
- CABANE, Liquides – solutions, dispersions, émulsions, gels

Introduction

Une interaction de VAN DER WAALS est une interaction entre des molécules qui évolue en $\frac{1}{r^6}$ où r est la distance entre les molécules. Dans la suite de cette fiche, nous décrivons certaines de ces interactions, en essayant de leur donner un sens physique et de laisser des pistes sur leurs origines, essentiellement des interactions coulombiennes.

La définition IUPAC est pour *Forces de VAN DER WAALS* : « Les forces attractives ou répulsives entre entités moléculaires (ou entre groupes au sein d'une même entité moléculaire) autre que les forces dues à la formation d'une liaison ou de l'interaction électrostatique entre espèces ioniques. Cela comprend les interactions dipôle–dipôle, dipôle induit–dipôle et dipôle induit–dipôle induit »

Histoire VAN DER WAALS est un physicien reconnu pour ses travaux en thermodynamique ayant mené à l'équation d'état pour les gaz qui porte son nom. Les forces de VAN DER WAALS porte son nom puisque c'est le premier à les avoir intégrées dans les équations d'états pour les gaz. Il a reçu le prix NOBEL de physique en 1910 pour ces travaux en thermodynamique.

1.1 Interactions entre dipôles

Essentiellement tiré du ATKINS.

1.1.1 Interaction coulombienne et énergie potentielle...

À l'aide de l'interaction coulombienne, on peut écrire que l'énergie potentielle d'interaction entre deux dipôles ponctuels séparé d'une distance r est :

$$V = \frac{\mu_1 \mu_2 f(\theta)}{4\pi\epsilon_0 r^3}, \text{ où } f(\theta) = 1 - 3 \cos^2 \theta. \quad (1.1)$$

Remarque Cette expression s'obtient étape par étape (détaillé dans le ATKINS, p.629) avec des élèves :

1. écrire l'énergie potentielle d'interaction entre une charge ponctuelle et un dipôle ponctuel séparé d'une distance r , alignés sur l'horizontale ;
2. écrire l'énergie potentielle d'interaction entre deux dipôles ponctuels séparés d'une distance r , alignés sur l'horizontale ;

3. introduire la dépendance en θ menant à l'équation 1.1.

Remarque La dénomination « dipôle ponctuel » renvoie au fait que la taille du dipôle l est faible devant la distance de laquelle on l'observe, r , tel que $r \gg l$.

Moyennée sur le nombre de molécules, d'orientations inconnues, la valeur de cette énergie potentielle d'interaction devrait être nulle (si les molécules considérées étaient totalement libres dans leur rotation). Or ce n'est pas le cas, puisque physiquement leur rotation n'est pas totalement libre, à cause de la dépendance entre les orientations des molécules. (bof)

Il persiste alors une énergie d'interaction moyenne non nulle qui s'écrit, pour deux molécules en rotation séparée d'une distance r :

$$\langle V \rangle = -\frac{C}{r^6}, \text{ où } C = \frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{3(4\pi\epsilon_0)^2k_B T}. \quad (1.2)$$

Cette énergie d'interaction est appelée interaction de KEESOM et est la première interaction de VAN DER WAALS – elle provient donc de l'interaction moyenne entre deux dipôles permanents.

Remarque La différence entre les équations 1.1 et 1.2 tient dans le fait que la première ait été moyennée. Cette moyenne appelle à faire apparaître un facteur de probabilité pour les orientations possibles, facteur faisant intervenir une distribution de BOLTZMANN en

$$\exp -\frac{V}{k_B T} \quad (1.3)$$

qui, une fois l'hypothèse faite que l'interaction est faible devant l'agitation thermique, est développée pour mener à une factorisation du terme en $\frac{1}{r^3}$, ce qui explique le résultat en $\frac{1}{r^6}$.

L'important est ici de noter que l'interaction est **attractive** (signe moins) et bien en $\frac{1}{r^6}$. De plus, la dépendance en la température satisfait l'idée que, à température élevée, l'agitation thermique compense de plus en plus l'orientation mutuelle des molécules en rotation.

Exemple Ordre de grandeur : pour deux dipôles de $\mu = 1 \text{ D}$ (ordre de grandeur pour HCl) séparés de 0.5 nm, à 25 °C, on trouve une énergie d'interaction de $-0.07 \text{ kJ mol}^{-1} \ll 3.7 \text{ kJ mol}^{-1} = \frac{3}{2} RT$.

Nous venons de développer l'interaction de KEESOM, qui concerne l'étude de deux dipôles permanents.

Exemple Températures de fusion et de vaporisation pour le butane et l'acétone, de même masse molaire, Les cours de P. ARNAUD, p. 180 (voir scholarvox).

Remarque Les interactions peuvent avoir lieu entre deux molécules identiques ou deux molécules différentes ; c'est ce qui permet alors d'expliquer la solubilité habituelle des composés polaires dans les solvans polaires.

Cependant, nous connaissons la notion de **polarisabilité**, c'est à dire la phénomène d'induction de dipôle au sein d'une espèce par un champ électrique, quantifié par α la polarisabilité de l'espèce considérée. Il est alors légitime de se poser la question de l'interaction entre un dipôle permanent et un dipôle induit par ce premier, sur une seconde espèce.

1.1.2 Interaction dipôle – dipôle induit

Remarque Penser à revoir fiche moment dipolaire et polarisabilité, volume de polarisabilité, dont certaines valeurs sont renseignées table 1.1.

Une molécule possédant un moment dipolaire μ_1 peut en effet induire un moment dipolaire μ'_2 dans une molécule polarisable proche.

$$\langle V \rangle = -\frac{C}{r^6}, \text{ où } C = \frac{\mu_1^2 \alpha'_2}{4\pi\epsilon_0}. \quad (1.4)$$

On reconnaît ici α'_2 qui correspond au volume de polarisabilité de l'espèce polarisable 2.

Remarque P. ARNAUD est plus précis : on peut tout à fait avoir l'effet opposé, avec 2 qui induit un moment dipolaire induit dans 1, voir p. 180.

On note que cette interaction, toujours attractive et dite interaction de DEBYE, est une interaction de VAN DER WAALS par sa dépendance en $\frac{1}{r^6}$ mais qu'elle ne dépend pas de la température, contrairement à l'interaction de KEESOM.

Remarque Étrange ? Puisqu'en soit on utilise le même développement mais entre un dipôle et un dipôle induit... En fait, non, c'est normal ! On ne raisonne pas tout à fait pareil, comme le résumé aussi l'encadré suivant : l'interaction de KEESOM dépend de la température car il a fallu faire une moyenne à l'aide d'une distribution de BOLTZMANN car toutes les géométries n'ont pas la même énergie.

Dans le cas des interactions de DEBYE (et de LONDON, traitée ci-après), toutes les géométries sont de même énergie, il n'y a interaction que lorsque le dipôle induit est généré et rien avant. La probabilité est la même pour toutes les géométries (de même énergie).

Remarque L'origine de la dépendance en $\frac{1}{r^6}$ diffère de celle qui concerne l'interaction de KEESOM. En effet on observe d'abord une dépendance en $\frac{1}{r^3}$ provenant du champ électrique induit par le dipôle permanent puis le second terme en $\frac{1}{r^3}$ de l'interaction entre deux dipôles que nous avons développée avec l'équation 1.1.

Exemple Ordre de grandeur : pour un dipôle permanent comme HCl, $\mu = 1 \text{ D}$ et une molécule polarisable comme le benzène $\alpha' = 10 \times 10^{-30} \text{ m}^3$ on trouve une énergie moyenne d'interaction de -0.8 kJ mol^{-1} pour une séparation de 0.3 nm.

Exemple Par ailleurs, cela explique l'existence d'hydrates de gaz rares, comme $[\text{Ar}, n\text{H}_2\text{O}]$, formé par association entre les molécules polaires, l'eau et un atome du gaz rare polarisé par induction/influence de l'eau.

Synoptic table 18.1* Dipole moments (μ) and polarizability volumes (α')

	μ/D	$\alpha'/(10^{-30} \text{ m}^3)$
CCl_4	0	10.5
H_2	0	0.819
H_2O	1.85	1.48
HCl	1.08	2.63
HI	0.42	5.45

* More values are given in the Data section.

FIGURE 1.1 – ATKINS, p. 621.

Cependant, l'expérience montre que des molécules apolaires s'attirent même en l'absence de moment dipolaire permanent... comment l'expliquer ?

Exemple Expérimentalement, cela s'observe par l'existence du benzène à l'état liquide à température ambiante ou encore la condensation d'hydrogène ou d'argon à basse température.

1.1.3 Interaction dipôle induit – dipôle induit

L'interaction étudiée ici trouve son origine dans des fluctuations (très simplement de mouvements d'électrons) qui donnent à l'une des molécules (pas forcément apolaires!) considérées un moment dipolaire instantané (non permanent) μ_1^* . Ce moment va à son tour générer un champ électrique qui polarise la seconde molécule considérée et y induit un moment dipolaire instantané μ_2^*

Les changements de l'une des molécules sont suivis par la seconde, elles sont en interaction et leurs directions sont corrélées, ce qui amène à une énergie potentielle d'interaction moyenne non nulle : c'est l'interaction de dispersion ou interaction de LONDON.

Une approximation raisonnable de l'énergie potentielle associée à cette interaction est :

$$\langle V \rangle = -\frac{C}{r^6}, \text{ où } C = \frac{3}{2} \alpha'_1 \alpha'_2 \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2}, \quad (1.5)$$

où l'on reconnaît les volumes de polarisabilité des molécules considérées ainsi que leurs énergies d'ionisation.

Remarque Ici, c'est le volume de polarisabilité qui rentre en jeu car il décrit en partie la *looseness* de l'interaction entre les noyaux et les électrons ; or ce sont les électrons et leur « libre » déplacement qui causent les fluctuations à l'origine de l'interaction de LONDON.

Exemple Ordre de grandeur : pour le méthane CH_4 , avec $\alpha' = 2.6 \times 10^{-30} \text{ m}^3$ et $I \simeq 700 \text{ kJ mol}^{-1}$ (non nécessaire...) on trouve une énergie d'interaction de -2 kJ mol^{-1} pour des molécules séparées de 0.3 nm .

L'interaction de LONDON, aussi attractive, qui n'est pas valable uniquement pour les molécules apolaires, est souvent prédominante sur les deux autres interactions étudiées ici.

1.2 Interactions totales

1.2.1 Interaction attractive totale et limitations

Ainsi, pour des molécules non-capables de liaisons hydrogènes (voir fiche associée) et en phase fluide (liquide ou gaz), l'attraction totale est la somme des trois interactions de VAN DER WAALS précédentes et donc de la forme :

$$V = -\frac{C_6}{r^6}, \text{ où } C_6 \text{ dépend de la nature des molécules en jeu.} \quad (1.6)$$

L'interaction est ainsi *toujours* attractive ! De plus, pour des molécules apolaires, elle se résume à l'interaction de dispersion/de LONDON.

Cependant, il est important de garder à l'esprit les limitations et possibles invalidités de cette expression :

Autres multipôle l'expression se dérive en ne tenant compte que des interactions entre dipôles (interaction sur la plus longue distance) – un développement complet prendrait en compte les quadrupôles et multipôles d'ordre supérieur.

Rotation libre des molécules les molécules sont considérées comme quasiment libres dans leur rotation : ce qui n'est pas le cas en phase solide où l'on se retrouve, pour l'interaction de KEESOM seulement, avec une dépendance en $\frac{1}{r^3}$ du fait de la non-application de la statistique de BOLTZMANN

Interaction entre plus de deux molécules l'expression ne concerne qu'un cas simplifié qui concerne l'approche de deux molécules... un modèle permet cependant d'étendre à trois molécules, avec la méthode de AXILROD-TELLER (*cf.* ATKINS p.636).

Remarque Cette interaction, ajoutant un terme en $\frac{1}{r^3}$ qui peut être attractif ou répulsif, est de l'ordre de 10% dans l'argon liquide.

Nous avons de plus ici considéré seulement les interactions attractives : mais les molécules ne peuvent pas s'attirer infiniment (répulsion électrostatique des noyaux, indirectement principe de PAULI).

1.2.2 Interaction répulsive, interactions totales

En effet, lorsque les molécules commencent à être suffisamment proche, des interactions répulsives (courtes distances) l'emportent sur les interactions attractives (« longues distances »). Pour décrire ce comportement, on peut utiliser le potentiel de MIE :

$$V = \frac{C_n}{r^n} - \frac{C_m}{r^m}, \quad (1.7)$$

dont un cas particulier est le potentiel de LENNARD-JONES :

$$V = 4\epsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right]. \quad (1.8)$$

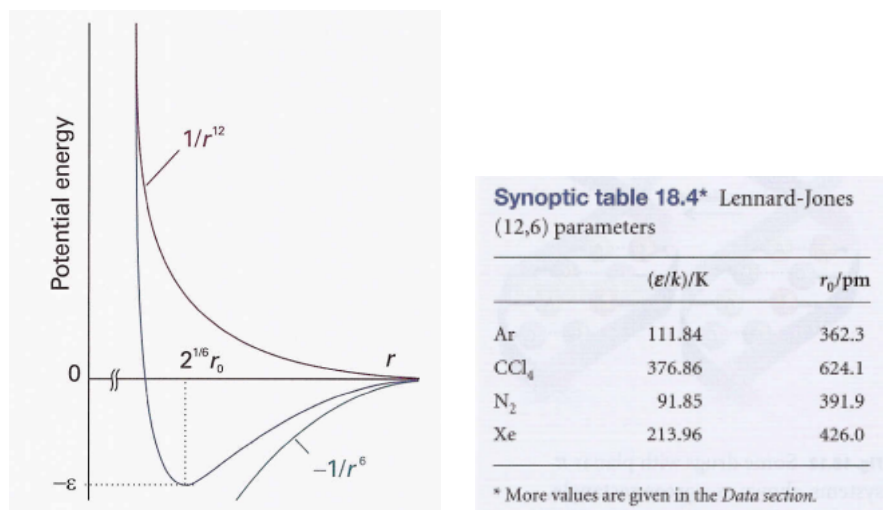


FIGURE 1.2 – Illustration du potentiel de LENNARD-JONES ; quelques paramètres associés

Conclusion

En conclusion, les interactions de VAN DER WAALS décrites sont toujours attractives et leur importance dépend de la nature des composés étudiés. D'une manière générale, l'interaction de LONDON ou de dispersion est prépondérante sur les autres et explique le plus d'observations sur les propriétés physico-chimiques des espèces chimiques (en particulier apolaires).

Les développements sont compliqués à suivre entièrement mais les raisonnements et les origines de chaque terme peuvent être facilement expliqués à des élèves d'un niveau suffisant en physique.

Remarque d'ordre physique : lien entre équation d'état de VAN DER WAALS et ces interactions ?
Lien entre les interactions et les forces ?